



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01F 17/00, C08K 3/30, C09C 1/00, C09D 7/12		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/00431
			(43) Date de publication internationale: 6 janvier 2000 (06.01.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01535		(81) Etats désignés: AU, CA, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 25 juin 1999 (25.06.99)			
(30) Données relatives à la priorité: 98/08147 26 juin 1998 (26.06.98)		FR	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): ROMERO, Stéphane [FR/FR]; Les Vergnères, F-81710 Saïx (FR). TROMBE, Jean-Christian [FR/FR]; 16, rue de la Redorte, F-31520 Ramonville Saint-Agne (FR).			
(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).			
<p>(54) Title: METHOD FOR PREPARING A RARE EARTH SULPHIDE COMPRISING AN ALKALINE ELEMENT, RESULTING COMPOSITION AND APPLICATION AS COLOURING PIGMENT</p> <p>(54) Titre: PREPARATION D'UN SULFURE DE TERRE RARE COMPRENNANT UN ELEMENT ALCALIN, COMPOSITION OBTENUE ET APPLICATION COMME PIGMENT COLORANT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for preparing a rare earth sulphide comprising an alkaline element from a phosphate or a borate of the alkaline element, the composition resulting from said method and its use as a colouring pigment. Said method is characterised in that it consists in contacting at least a rare earth compound with a phosphate or a borate of the alkaline element and heating them in the presence of at least a gas selected among hydrogen sulphide or carbon sulphide.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare comprenant un élément alcalin à partir d'un phosphate ou d'un borate de l'élément alcalin, la composition obtenue par ce procédé et son application comme pigment colorant. Le procédé est caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un composé de la terre rare avec un phosphate ou un borate d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PREPARATION D'UN SULFURE DE TERRE RARE COMPRENANT UN ELEMENT ALCALIN,
COMPOSITION OBTENUE ET APPLICATION COMME PIGMENT COLORANT

5

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un sulfure de terre rare comprenant un élément alcalin, à partir d'un phosphate ou d'un borate de l'élément alcalin, la composition obtenue par ce procédé et son application comme pigment colorant.

Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques.

Cependant, la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments rouges à base de sélénium de cadmium et/ou de sulfosélénium de cadmium, et pour lesquels des substituts à base de sulfures de terres rares ont déjà été proposés par la Demandante. Des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et d'éléments alcalins ont ainsi été décrites dans EP-A-545746. Ces compositions, qui sont obtenues par un procédé consistant essentiellement à chauffer un mélange à base d'un composé de terre rare, d'un élément alcalin et du soufre, se sont avérées être des substituts particulièrement intéressants.

Toutefois, le besoin s'est fait sentir de disposer de produits à qualités pigmentaires encore améliorées.

L'objet de la présente invention est de fournir de tels produits.

Dans ce but, le procédé selon l'invention pour la préparation d'une composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin est caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un composé de terre rare avec un phosphate ou un borate d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone.

L'invention concerne aussi une composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin qui est caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé décrit précédemment.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore 5 plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

On notera ici pour l'ensemble de la description que par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

10 Une première caractéristique du procédé de l'invention réside dans la nature des produits de départ. La terre rare est apportée sous forme d'un composé qui peut être un oxyde, un hydroxyde ou un sel. Comme sel, on peut utiliser un sel inorganique ou un sel organique. On utilise de préférence un nitrate ou encore un carbonate ou un hydroxycarbonate.

15 On notera ici et pour l'ensemble de la description que l'invention s'applique aussi aux sulfures mixtes de terres rares, c'est à dire aux sulfures comprenant plus d'une terre rare.

20 L'élément alcalin est apporté sous forme d'un phosphate. On entend par phosphate alcalin les produits résultant de la réaction des acides phosphoriques avec un hydroxyde alcalin, ces acides pouvant être l'acide orthophosphorique, les acides polyphosphoriques ou métaphosphoriques. On utilise plus particulièrement les orthophosphates alcalins et encore plus particulièrement les dihydrogénophosphates alcalins. Comme alcalin, on emploie plus particulièrement le sodium ou le lithium.

25 L'élément alcalin peut aussi être apporté sous forme de borate. Comme borate on peut mentionner notamment les polyborates de type NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}$.

30 Une autre caractéristique du procédé de l'invention est la nature du gaz sulfurant. Ce gaz peut être le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise un mélange de ces deux gaz. Le gaz ou le mélange de gaz sulfurant peut être mis en oeuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote.

Le chauffage se fait à une température comprise entre 700 et 1000°C. Les températures élevées favorisent l'obtention de produits phasiquement purs.

35 La durée du chauffage correspond au temps nécessaire pour l'obtention du sulfure désiré et cette durée est d'autant plus courte que la température est élevée.

La réaction se fait généralement avec une pression partielle du sulfure d'hydrogène et/ou du sulfure de carbone qui est comprise entre $0,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $1,10^5 \text{ Pa}$.

Le produit obtenu à l'issue du chauffage présente habituellement une taille moyenne inférieure à 2µm, plus particulièrement inférieure à 1,5 µm. Cependant, si on souhaite obtenir une granulométrie plus fine, le produit peut être désaggloméré. Généralement, une désagglomération dans des conditions douces, par exemple un 5 broyage du type jet d'air, est suffisant pour obtenir une taille moyenne qui peut être inférieure à 1,5µm et par exemple d'au plus 1µm et avantageusement comprise entre 0,3 et 0,8µm. Pour l'ensemble de la description les caractéristiques de granulométrie sont mesurées par une technique CILAS (appareil CILAS 850).

On utilise généralement une quantité d'élément alcalin qui est d'au plus 10 50% de la quantité molaire en terre rare. Selon une caractéristique préférée, la quantité molaire en alcalin est au moins égale à 0,1%, et avantageusement comprise entre 5% et 50% et plus particulièrement 5 et 20%, de la quantité molaire en terre rare.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise comme terre rare le cérium, le samarium et le lanthane, ou encore une combinaison de ceux-ci.

15 Le procédé de l'invention s'applique tout particulièrement à la préparation d'un sesquisulfure de terre rare et, notamment, d'un sesquisulfure de structure cristallographique du type Th_3P_4 . Dans le cas du cérium, on prépare notamment le sesquisulfure de cérium Ce_2S_3 γ cubique.

La présente invention concerne aussi une composition à base d'un sulfure de 20 terre rare qui est caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé qui vient d'être décrit. En conséquence, toutes les caractéristiques de procédé qui ont été données plus haut s'appliquent aussi ici pour la définition du produit. On ajoute ici que le procédé permet d'obtenir une composition dans laquelle l'élément alcalin est inclus au moins en partie dans le réseau cristallin du sulfure ou du 25 sesquisulfure. De préférence, l'élément alcalin est inclus essentiellement ou totalement dans le réseau cristallin.

Le sesquisulfure de la composition de l'invention, de structure cristallographique cubique de type Th_3P_4 , peut ainsi présenter des lacunes au niveau du réseau des cations; cette structure lacunaire peut être symbolisée en donnant aux sesquisulfures 30 la formule $\text{M}_{10,66}[\text{ }]_{1,33}\text{S}_{16}$ (voir notamment à ce sujet, W.H. ZACHARIASEN, "Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. The $\text{Ce}_2\text{S}_3\text{-Ce}_3\text{S}_4$ Type of Structure", Acta Cryst., (1949), 2, 57).

Selon une autre variante, la composition de l'invention comprend en surface des particules ou des grains qui la constituent, une couche à base d'au moins un oxyde transparent. On pourra se référer en ce qui concerne un produit de ce type comprenant une telle couche, à la demande de brevet européen EP-A-620254, au nom de la 35 Demandante, dont l'enseignement est incorporé ici.

enrobant la composition peut ne pas être parfaitement épaisse, de préférence, les compositions selon cette variante ont un revêtement uniforme et d'épaisseur contrôlée d'oxyde sans pour autant altérer la couleur originelle de la composition.

On entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur la surface d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu de lumière dans le domaine du visible, et ceci de manière à conserver la couleur intrinsèque d'origine de la particule ou du grain. Il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans la description concernant cette variante, doit être entendu dans un sens plus large que les oxydes du type hydraté.

Les oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

Les oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de zirconium $ZrSiO_4$ (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon la nature de l'enrobante, cette couche peut être à base de silice. De manière encore plus générale, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement, cristallisée.

La composition peut contenir des atomes de fluor.

Il convient de se référer en ce qui concerne la disposition des atomes de fluor à la description de la composition de brevet européen EP-A-628608, au nom de la composition de la particule. Ce brevet est incorporé ici.

Les particules peuvent présenter au moins l'une des caractéristiques suivantes :

Leur diamètre est de l'ordre de 1 à 100 micromètres. Les particules sont distribuées selon un gradient de concentration de fluor, avec un maximum au cœur des particules ou grains constituant lesdites particules.

Les particules sont majoritairement réparties à la périphérie externe des particules. On entend ici par périphérie externe de la particule, la partie de la surface de la particule, de l'ordre de 10 à 50 micromètres. On entend en outre par majoritairement que plus de 70% des atomes de fluor sont présents dans la partie de la particule située à l'extérieur de la partie de la surface de la particule, de l'ordre de 10 à 50 micromètres. On entend en outre par majoritairement que plus de 70% des atomes de fluor sont présents dans la partie de la particule située à l'extérieur de la partie de la surface de la particule, de l'ordre de 10 à 50 micromètres.

Le rapport entre le nombre d'atomes de fluor et le nombre d'atomes de silicium dans les particules est de l'ordre de 1 à 100. Le rapport entre le nombre d'atomes de fluor et le nombre d'atomes de silicium dans les particules est de l'ordre de 1 à 100.

- les atomes de fluor sont présents sous la forme de composés fluorés ou sulfofluorés, en particulier sous la forme de fluorures de terres rares ou de sulfofluorures (thiofluorures) de terres rares.

Selon une autre variante, les compositions de l'invention peuvent comprendre en 5 outre un composé du zinc, ce composé du zinc pouvant être plus particulièrement déposé à la surface des particules ou des grains constituant ces compositions. On pourra se référer pour cette variante à la demande de brevet français FR-A-2741629, au nom de la Demanderesse, dont l'enseignement est incorporé ici.

Ce composé du zinc peut être obtenu par réaction d'un précurseur du zinc avec 10 de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium. La forme sous laquelle se présente ce composé du zinc dans la composition n'est pas connue précisément. Dans certains cas toutefois, on peut penser que le zinc est présent sous la forme d'un complexe zinc-ammoniaque de formule $Zn(NH_3)_x(A)_y$ dans laquelle A représente un anion comme OH^- , Cl^- , l'anion acétate ou encore un mélange d'anions, x étant au plus égal à 4 et y 15 égal à 2.

Bien entendu, l'invention concerne aussi la combinaison des variantes qui ont été décrites précédemment. Ainsi, on peut envisager une composition dont les particules ou les grains comprennent une couche d'oxyde avec en outre des atomes de fluor, ces compositions pouvant en outre contenir du zinc. En particulier, pour les compositions 20 comprenant une couche d'oxyde, le zinc peut être inclus dans la couche d'oxyde ou situé à la surface de celle-ci.

Pour les variantes qui ont été décrites plus haut et pour lesquelles les compositions comprennent un oxyde transparent, du fluor et/ou un composé du zinc, on prépare ces compositions en mettant en oeuvre les procédés décrits dans les 25 demandes de brevet précitées EP-A-620254, EP-A-628608 et FR-A-2741629.

L'invention concerne aussi les pigments colorés comprenant une composition à base d'au moins un sulfure du type ci-dessus ou obtenu par le procédé décrit précédemment.

Les compositions à base de sulfure ou de sesquisulfure ou les pigments selon 30 l'invention possèdent des coordonnées colorimétriques améliorées. Ils conviennent parfaitement à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques, peintures et autres.

Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

35 Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinyle, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate

de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcéllulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

5 Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les compositions ou les pigments selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

10 On peut également mettre en oeuvre les compositions ou les pigments de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

15 Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre les compositions ou les pigments de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

20 Ainsi, les compositions ou les pigments selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

25 Les compositions ou les pigments de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le 30 butyralpolyvinyle, le formalpolyvinyle, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

35 Généralement, les compositions ou les pigments sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

Enfin, les compositions ou les pigments selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres

d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, le finissage des cuirs et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques, les glaçures.

5 L'invention concerne aussi les compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent une composition ou un pigment coloré du type décrit ci-dessus.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

10 Dans la présente description, les coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* sont données dans le système CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12 (1983). Elles sont déterminées au moyen d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific. La nature de 15 l'illuminant est D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de $12,5 \text{ cm}^2$ de surface. Les conditions d'observation correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10° . Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

15 L^* donne une mesure de la réflectance (nuance clair/sombre) et varie ainsi de 100 (blanc) à 0 (noir); a^* et b^* sont les valeurs des tendances colorées. L^* représente donc la variation du noir au blanc, a^* la variation du vert au rouge et b^* la variation du jaune au bleu.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXAMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un sulfure de cérium comprenant du 20 sodium dans un rapport atomique Na/Ce de 0,1.

On introduit dans un mortier les proportions nécessaires d'un hydroxycarbonate de cérium, présentant une granulométrie CILAS de $0,8\mu\text{m}$ (mesure effectuée sur une dispersion du produit (200mg) dans 50ml d'une solution aqueuse à $0,625\text{mg/l}$ en poids d'hexamétaphosphate de sodium et qui a préalablement subi un passage à la sonde à 25 ultra-sons pendant 3 minutes 450W) et d'un dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4). L'ensemble est alors broyé de façon à obtenir un mélange homogène. Ce mélange est ensuite porté ($8^\circ\text{C}/\text{min.}$) jusqu'à 800°C puis maintenu pendant 1 heure à cette température sous un balayage continu d'un mélange gazeux contenant de l'argon, du sulfure d'hydrogène et du sulfure de carbone aux débits respectifs de 30 13,2l/h, 4,6l/h et 9l/h.

35 Après chauffage, le produit est désaggloméré dans des conditions douces.

On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

EXEMPLE 2

On procède comme dans l'exemple 1 mais en utilisant du nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$.

5 On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

EXEMPLE 3 COMPARATIF

On procède comme dans l'exemple 1 mais en utilisant du carbonate de sodium 10 Na_2CO_3 au lieu du dihydrogénophosphate de sodium.

On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

EXEMPLE 4 COMPARATIF

15 On utilise les mêmes conditions opératoires de l'exemple 1 mais en utilisant du nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ et du carbonate de sodium.

On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques chromatiques du produit.

Exemples	$\text{L}^*/\text{a}^*/\text{b}^*$
1	50,3/47,6/37,3
3 comparatif	48,2/43,8/34,4
2	47,5/45,5/32,2
4 comparatif	44,0/37,4/26,8

20

On voit à partir des résultats du tableau et en comparant les produits des exemples 1 et 3 d'une part et 2 et 4 d'autre part, qu'en utilisant une phosphate alcalin à la place d'un carbonate alcalin, le composé de terre rare de départ restant le même, les coordonnées chromatiques sont nettement améliorées.

25

REVENDICATIONS

- 1- Procédé de préparation d'une composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin, caractérisé en ce qu'on met en présence au moins un composé de terre rare avec un phosphate ou un borate d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone.
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé de terre rare un oxyde, un hydroxyde ou un sel.
- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé de terre rare un nitrate, un carbonate ou un hydroxycarbonate.
- 4- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.
- 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sulfure de terre rare est un sesquisulfure.
- 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une quantité d'élément alcalin qui est d'au plus 50% de la quantité molaire en terre rare et qui est plus particulièrement comprise entre 5 et 50% de cette quantité.
- 7- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on prépare une composition à base d'un sulfure qui présente une structure cristallographique du type Th_3P_4 .
- 8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément alcalin est le sodium ou le lithium.
- 9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on prépare une composition à base d'un sesquisulfure de cérium Ce_2S_3 γ cubique.
- 10- Composition à base d'un sulfure de terre rare comprenant au moins un élément alcalin, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une des revendications précédentes.

11- Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend en surface des particules la constituant, une couche à base d'eau moins un oxyde transparent.

5 12- Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des atomes de fluor, les atomes de fluor pouvant être plus particulièrement distribués selon un gradient décroissant de la surface au coeur des particules constituant la composition.

10 13- Composition selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé du zinc, ce composé du zinc pouvant être plus particulièrement déposé à la surface des particules la constituant.

14- Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le composé du zinc 15 a été obtenu par réaction d'un précurseur du zinc avec de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium.

15 16- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 10 à 14 ou d'un pigment coloré selon la revendication 15 dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures et des revêtements stratifiés.

20 17 - Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent une composition ou un pigment coloré tels que définis à l'une des revendications 10 à 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C01F17/00 C08K3/30 C09C1/00 C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01F C08K C09C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 (1995-11-08) claims 1-8,15-17 column 4, line 41 - line 44 ---	10-17
A	WO 97 11031 A (RHONE POULENC CHIMIE ;AUBERT MARYLINE (FR); MACAUDIERE PIERRE (FR)) 27 March 1997 (1997-03-27) claims 1-6,12-14 page 3, line 8-10 ---	1-9
X	WO 97 11031 A (RHONE POULENC CHIMIE ;AUBERT MARYLINE (FR); MACAUDIERE PIERRE (FR)) 27 March 1997 (1997-03-27) claims 1-6,12-14 page 3, line 8-10 ---	10-17
X	EP 0 545 746 A (RHONE POULENC CHIMIE) 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application the whole document ---	10-17
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 1999

Date of mailing of the international search report

22/09/1999

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. National Application No
PCT/FR 99/01535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 October 1994 (1994-10-19) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/FR 99/01535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0680930	A 08-11-1995	FR 2719576 A		10-11-1995
		AT 172696 T		15-11-1998
		AU 683539 B		13-11-1997
		AU 1773395 A		16-11-1995
		CA 2148761 A		07-11-1995
		DE 69505589 D		03-12-1998
		DE 69505589 T		02-06-1999
		ES 2123924 T		16-01-1999
		JP 2754179 B		20-05-1998
		JP 7304996 A		21-11-1995
		US 5755868 A		26-05-1998
		ZA 9503196 A		03-01-1996
WO 9711031	A 27-03-1997	FR 2738809 A		21-03-1997
		AT 182560 T		15-08-1999
		AU 6992696 A		09-04-1997
		BR 9610476 A		16-03-1999
		CA 2230716 A		27-03-1997
		CN 1201441 A		09-12-1998
		DE 69603495 D		02-09-1999
		EP 0851840 A		08-07-1998
		JP 11500402 T		12-01-1999
		NO 981193 A		15-05-1998
EP 0545746	A 09-06-1993	FR 2684660 A		11-06-1993
		AT 152082 T		15-05-1997
		AU 649574 B		26-05-1994
		AU 2821392 A		10-06-1993
		CA 2084478 A		05-06-1993
		DE 69219290 D		28-05-1997
		DE 69219290 T		18-12-1997
		DK 545746 T		07-07-1997
		EP 0748767 A		18-12-1996
		ES 2100318 T		16-06-1997
		GR 3024086 T		31-10-1997
		JP 2619819 B		11-06-1997
		JP 7232916 A		05-09-1995
		JP 2632634 B		23-07-1997
		JP 6080417 A		22-03-1994
		MX 9206983 A		01-06-1993
		US 5348581 A		20-09-1994
		ZA 9208558 A		05-05-1993
EP 0620254	A 19-10-1994	FR 2703999 A		21-10-1994
		AT 142241 T		15-09-1996
		AU 664945 B		07-12-1995
		AU 5937094 A		20-10-1994
		BR 9401500 A		07-03-1995
		CA 2121428 A		17-10-1994
		DE 69400456 D		10-10-1996
		DE 69400456 T		06-03-1997
		DK 620254 T		23-09-1996
		ES 2094628 T		16-01-1997
		GR 3021771 T		28-02-1997
		JP 2579282 B		05-02-1997
		JP 7011050 A		13-01-1995
		US 5401309 A		28-03-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 99/01535

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01F17/00 C08K3/30 C09C1/00 C09D7/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C01F C08K C09C C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 novembre 1995 (1995-11-08) revendications 1-8,15-17 colonne 4, ligne 41 - ligne 44 ---	10-17
A	WO 97 11031 A (RHONE POULENC CHIMIE ;AUBERT MARYLINE (FR); MACAUDIERE PIERRE (FR)) 27 mars 1997 (1997-03-27) revendications 1-6,12-14 page 3, ligne 8-10 ---	1-9
X	WO 97 11031 A (RHONE POULENC CHIMIE ;AUBERT MARYLINE (FR); MACAUDIERE PIERRE (FR)) 27 mars 1997 (1997-03-27) revendications 1-6,12-14 page 3, ligne 8-10 ---	10-17
A	EP 0 545 746 A (RHONE POULENC CHIMIE) 9 juin 1993 (1993-06-09) cité dans la demande le document en entier ---	1-9
X	EP 0 545 746 A (RHONE POULENC CHIMIE) 9 juin 1993 (1993-06-09) cité dans la demande le document en entier ---	10-17
		-/--

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande Internationale No
PCT/FR 99/01535**C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 octobre 1994 (1994-10-19) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01535

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0680930	A 08-11-1995	FR 2719576 A AT 172696 T AU 683539 B AU 1773395 A CA 2148761 A DE 69505589 D DE 69505589 T ES 2123924 T JP 2754179 B JP 7304996 A US 5755868 A ZA 9503196 A	10-11-1995 15-11-1998 13-11-1997 16-11-1995 07-11-1995 03-12-1998 02-06-1999 16-01-1999 20-05-1998 21-11-1995 26-05-1998 03-01-1996
WO 9711031	A 27-03-1997	FR 2738809 A AT 182560 T AU 6992696 A BR 9610476 A CA 2230716 A CN 1201441 A DE 69603495 D EP 0851840 A JP 11500402 T NO 981193 A	21-03-1997 15-08-1999 09-04-1997 16-03-1999 27-03-1997 09-12-1998 02-09-1999 08-07-1998 12-01-1999 15-05-1998
EP 0545746	A 09-06-1993	FR 2684660 A AT 152082 T AU 649574 B AU 2821392 A CA 2084478 A DE 69219290 D DE 69219290 T DK 545746 T EP 0748767 A ES 2100318 T GR 3024086 T JP 2619819 B JP 7232916 A JP 2632634 B JP 6080417 A MX 9206983 A US 5348581 A ZA 9208558 A	11-06-1993 15-05-1997 26-05-1994 10-06-1993 05-06-1993 28-05-1997 18-12-1997 07-07-1997 18-12-1996 16-06-1997 31-10-1997 11-06-1997 05-09-1995 23-07-1997 22-03-1994 01-06-1993 20-09-1994 05-05-1993
EP 0620254	A 19-10-1994	FR 2703999 A AT 142241 T AU 664945 B AU 5937094 A BR 9401500 A CA 2121428 A DE 69400456 D DE 69400456 T DK 620254 T ES 2094628 T GR 3021771 T JP 2579282 B JP 7011050 A US 5401309 A	21-10-1994 15-09-1996 07-12-1995 20-10-1994 07-03-1995 17-10-1994 10-10-1996 06-03-1997 23-09-1996 16-01-1997 28-02-1997 05-02-1997 13-01-1995 28-03-1995